

Total inorganic carbon extn. before carbon analysis - uses acid in gaseous form mixed with extractor gas and water**Publication number:** DE3942229**Publication date:** 1991-07-04**Inventor:** VOSS WERNER (DE)**Applicant:** MAIHAK AG (DE)**Classification:****- international:** **G01N1/34; G01N31/00; G01N33/18; G01N1/34; G01N31/00; G01N33/18;** (IPC1-7): B01L5/00; G01N1/10; G01N1/28; G01N33/18**- European:** G01N1/34; G01N31/00C; G01N33/18D**Application number:** DE19893942229 19891221**Priority number(s):** DE19893942229 19891221*Report a data error here***Abstract of DE3942229**

For determining carbon in water, the total inorganic carbon is just extracted, as a mixt. of gas, CO₂ and volatile organic carbon, by passage through the sample of gas, esp. air, contg. acid, e.g. HCl in gaseous form. The acid gas may be metered as gas into the extractor gas flow or supplied thereto in liq. form. Acid gas concn. is adjusted in dependence on extractor gas temp. Extractor gas, acid gas and water may be sprayed into a stripper chamber from which the water, freed of inorganic carbon, and the extractor gas are separately discharged.. The extractor forms part of a device for determining total organic carbon, volatile organic carbon, or other related analyses. ADVANTAGE - Use of gaseous acid greatly simplifies TIC sepn., and permits controlled addn. of smaller vol. of water.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 39 42 229 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
G 01 N 1/10
G 01 N 1/28
B 01 L 5/00
G 01 N 33/18

②① Aktenzeichen: P 39 42 229.1
②② Anmeldetag: 21. 12. 89
④③ Offenlegungstag: 4. 7. 91

DE 39 42 229 A 1

⑦① Anmelder:
Maihak AG, 2000 Hamburg, DE

⑦④ Vertreter:
Schaefer, K., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑦② Erfinder:
Voß, Werner, 2000 Hamburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **TIC-Abscheider**

⑤⑦ Ein TIC-Abscheider für Geräte zum Nachweis von Kohlenstoff in Wasser, der dem Wasser das TIC mittels Säurezudosierung und Gasdurchsatz als Gas-CO₂-VOC-Gemisch entzieht, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Säurezudosierung in Form von Gas erfolgt.

DE 39 42 229 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen TIC-Abscheider der im Oberbegriff des Anspruches 1 genannten Art.

In allen natürlichen Wässern und Abwässern befinden sich organische Kohlenstoffverbindungen, die in ihren Konzentrationen als Summenparameter erfaßt werden. Zunächst seien zur Zitatverkürzung die folgenden, auf diesem Gebiet geläufigen Begriffe erläutert:

TC (total carbon)	= gesamt Kohlenstoff
TOC (total organic carbon)	= gesamt organischer Kohlenstoff
10 TIC (total inorganic carbon)	= gesamt anorganischer Kohlenstoff
VOC (volatile organic carbon)	= flüchtiger organischer Kohlenstoff

In der Regel interessiert in erster Linie die Gewässerbelastung mit organischen Substanzen, was am einfachsten über eine TOC-Bestimmung feststellbar ist. Nach dem Stand der Technik werden dazu Geräte eingesetzt, in denen zum quantitativen Nachweis TC-Analysatoren verwendet werden, die für solche Zwecke am besten geeignet sind. Das setzt allerdings voraus, daß in dem Abwasser das TIC zunächst entfernt werden muß, da es sonst mitgemessen würde. Zu diesem Zweck werden TIC-Abscheider der eingangs genannten Art verwendet, die das TIC durch Ansäuern in CO₂ überführen und sodann mittels Gasdurchsatz austreiben. Da dabei aber auch das VOC aus dem Wasser ausgetrieben wurde, wird, wenn dieses erhalten bleiben muß, anschließend das Gas von CO₂ befreit und sodann mit dem Wasser zusammen dem TC-Analysator zugeführt. Dieser mißt also im Endeffekt tatsächlich das TOC, ohne TIC, aber mit VOC.

Die im Stand der Technik bekannten TIC-Abscheider weisen einen erheblichen Nachteil auf. Das Ansäuern erfolgt in üblicher Weise durch Flüssigsäurezugabe. Da ein bestimmter pH-Bereich nicht verlassen werden soll, muß einigermaßen genau dosiert werden. Bei kleinen Wassermengen, wie sie für den TC-Analysator ausreichen, führt dies zu erheblichen technischen Problemen bei der Säuredosierung, die sich bei bekannten Geräten nur dadurch lösen lassen, daß der Wasserdurchsatz weit über die für den TC-Analysator erwünschte Menge erhöht wird. Entsprechend muß auch der Gasdurchsatz erhöht werden. Der Vorteil hieran ist, daß die Säuredosierungsregelung beherrschbar wird. Nachteilig daran ist aber, daß der Wasserdurchsatz anschließend in einen kleineren, dem TC-Analysator zuzuführenden Strom und in einen größeren zu verwerfenden Strom aufgeteilt werden muß. Genau in demselben Teilungsverhältnis muß aber auch der Gasgemischstrom aufgeteilt werden. Die dazu erforderlichen komplizierten Einrichtungen zur korrekten Aufteilung von Gas- und Wasserströmen gestalten die Apparatur aber wiederum außerordentlich aufwendig. Da bei den bekannten TIC-Abscheidern ein weit über das benötigte Maß hinaus erhöhter Wasserdurchsatz zu verarbeiten ist, erhöht sich auch der zum Ansäuern dieses hohen Wasserdurchsatzes benötigte Säureverbrauch über das an sich erforderliche Maß.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, einen TIC-Abscheider der eingangs genannten Art zu schaffen, der ohne Funktionseinbußen einfacher und kostengünstiger ausgeführt ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Kennzeichnungszeichens des Anspruches 1 gelöst.

Die völlig unübliche Verwendung von Säure in Gasform führt zu einer drastischen technischen Vereinfachung des TIC-Abscheiders. Das Säuregas läßt sich auch kleineren Wassermengen exakt zudosieren. Der Durchsatz des TIC-Abscheiders kann also dem Durchsatz des TC-Analysators angepaßt sein.

Demzufolge können die aufwendigen und teuren Apparaturteile zur wasser- und gasseitigen Stromteilung entfallen.

Vorteilhaft sind dabei die Merkmale des Anspruches 2 vorgesehen. Hierdurch läßt sich die Zudosierung weiter technisch vereinfachen. Beispielsweise müssen nur zwei Gase einander zudosiert werden.

Weiterhin vorteilhaft sind die Merkmale des Anspruches 3 vorgesehen. Diese Konstruktion ist besonders kostengünstig. Das Durchsatzgas, beispielsweise Luft, wird durch die verwendete Säure, z. B. HCL, in üblicher Flüssigform (in wassergelöster Form) geführt und nimmt dabei Säuregas in einer der Konzentration entsprechenden Menge mit. Durch die Einstellung der Säurekonzentration in der Flüssigkeit kann auf einfache Weise die Zudosierung eingestellt werden, ohne daß irgendwelche sonstigen Dosierapparaturen erforderlich wären. Dabei wird vorteilhaft gemäß Anspruch 4 die Säurekonzentration des Durchsatzgases durch Temperaturregelung der Flüssigsäure vorgenommen. Daraus ergibt sich zum einen der Vorteil, daß die Temperaturregelung einfacher ist einen der Vorteil, daß die Temperaturregelung einfacher ist als eine Konzentrationsregelung der Flüssigsäure. Außerdem ist eine Konzentrationsregelung über die Temperatur auch dann vornehmbar, wenn aus bestimmten Gründen eine vorgegebene Konzentration der Flüssigsäure einzuhalten ist.

Weiterhin vorteilhaft sind die Merkmale des Anspruches 5 vorgesehen. Diese Konstruktionsweise führt noch einmal zu einer erheblichen Vereinfachung der Konstruktion, da das Ansäuern des Wassers und der Gasdurchsatz zur CO₂-Austreibung in einem Schritt rasch und bei bester Durchmischung erfolgen. Wesentlicher Vorteil dieser Konstruktionsweise ist aber die erhebliche Verkürzung der Ansprechzeit, da die während des Verdüßens in dem Raum befindliche Wassermenge sehr klein gehalten werden kann. Kohlenstoffkonzentrationsänderungen im Wasser werden also außerordentlich schnell im nachgeschalteten TC-Analysator nachgewiesen.

In den Zeichnungen ist die Erfindung beispielsweise und schematisch dargestellt. Es zeigt

Fig. 1 den eingangs beschriebenen bekannten TIC-Abscheider nach dem Stand der Technik,

Fig. 2 und 3 zwei Ausführungsformen des TIC-Abscheiders nach der Erfindung.

In Fig. 1 sei noch einmal der heute übliche Stand der Technik auf dem Gebiet der TIC-Abscheider für Geräte zum Nachweis von Kohlenstoff in Wasser dargestellt, und zwar am Beispiel eines Gerätes zur TOC-Bestimmung.

An einem Stripgefäß 1 wird über eine Leitung 2 das Abwasser zu- und über eine Leitung 3 abgeführt. Dem

Stripgefäß 1 wird über eine Leitung 4, beherrscht von einer Dosiereinrichtung 5, Flüssigsäure zugeführt. Je nach verwendetem TC-Analysator wird üblicherweise Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure verwendet.

Über eine Leitung 6 wird dem Stripgefäß 1 ein neutrales Durchsatzgas zugeführt und über eine Leitung 7 aus diesem abgezogen. Dabei sind die Leitungen 6 und 7 derart angeschlossen, daß das Gas im Stripgefäß 1 zum Zwecke homogener Durchmischung möglichst stark verdüst.

Die Leitung 3 führt das Abwasser zu einem Stromteiler 8, von dem eine Leitung 9 einen kleineren Teil des Flüssigkeitsdurchsatzes einem TC-Analysator 10 zuführt. Dieser weist üblicherweise einen Oxydator auf, der üblicherweise entweder mittels hoher Temperaturen oder mittels UV-Strahlung sämtliche Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ aufoxydiert, und einen nachgeschalteten CO₂-Analysator, der beispielsweise mit IR-Meßmethoden CO₂ quantitativ nachweist.

Da der TC-Analysator 10 Kohlenstoff aus sämtlichen im Wasser enthaltenen Verbindungen, also aus organischen und anorganischen Verbindungen nachweist, muß das TIC vorher abgeschieden werden. Dazu dient das Ansäuern und der Gasdurchsatz im Stripgefäß 1. Durch das Ansäuern wird das gesamte TIC in CO₂ überführt, welches mit dem bei 6 eingeblasenen Durchsatzgas zur Leitung 7 ausgetrieben wird. Als Durchsatzgas kann irgendein an diesem Vorgang neutral unbeteiligtes Gas verwendet werden. Gereinigte Luft ist für diese Gasdurchsatzzwecke sehr gut geeignet.

Zu dem nachzuweisenden TOC gehören auch flüchtige organische Anteile im Wasser (VOC). Ein Beispiel ist das immer wieder in Abwässern zu findende Benzol. Beim Gasdurchsatz im Stripgefäß 1 werden aber auch die VOC ausgetrieben, so daß aus dem Stripgefäß 1 auf der Leitung 7 ein Gemisch, bestehend aus neutralem Durchsatzgas, CO₂ und VOC austritt. Das auf der Leitung 3 aus dem Stripgefäß 1 abfließende Wasser ist frei von TIC und enthält vom TOC alle Anteile, die nicht als VOC im Gasgemisch auf der Leitung 7 abgehen.

Soll das gesamte TOC, also unter Einschluß des VOC, bestimmt werden, so müssen Gas und Wasser gemeinsam dem TC-Analysator 10 zugeführt werden. Dazu ist die Leitung 7 über einen Stromteiler 11 an eine zum TC-Analysator 10 führende Leitung 12 angeschlossen.

In der Leitung 12 ist ein CO₂-Absorber 13 angeordnet, der das CO₂ aus dem Gasgemisch entfernt, also den dem TIC im Abwasser entsprechenden Kohlenstoffanteil, jedoch das VOC durchläßt.

Ein handelsüblicher TC-Analysator 10 benötigt im dargestellten Ausführungsbeispiel einen Flüssigkeitsdurchsatz auf der Leitung 9 von z. B. 40 ml/h. Wollte man bei diesem Wasserdurchsatz Schadstoffe nachweisen, die ihre Konzentration innerhalb von 5 Minuten ändern, so dürfte das Stripgefäß 1 nur höchstens in der Größenordnung 3 cm³ Inhalt haben, da sich sonst der Wasserdurchsatz über einen längeren Zeitraum vermischen würde, die zeitliche Auflösung also schlechter würde.

Einem derart kleinen Gefäß flüssige Säure über die Leitung 4 exakt (unter Einhaltung eines vorgeschriebenen pH-Bereiches von z. B. 1–3) zuzumischen, ist aber technisch kaum möglich. Das Stripgefäß 1 wird also um etwa den Faktor 10 vergrößert, wodurch das Säuredosierproblem gelöst wird. Um die zeitliche Auflösung nicht ebenfalls um den Faktor 10 zu verschlechtern, wird nun der Wasserdurchsatz erhöht, und zwar werden 400 ml/h auf der Leitung 2 zugeführt. Diese 400 ml/h verlassen das Stripgefäß 1 auch auf der Leitung 3. Der Stromteiler 8 teilt, wie dargestellt, in konstante Teilströme von 40 ml/h auf der Leitung 9 und 360 ml/h auf einer Abflußleitung 14.

Da die Wasser- und Gasströme auf den Leitungen 9 und 12 genau dem ursprünglichen Verhältnis entsprechen müssen, muß auch der Gasstrom mit dem Stromteiler 11 entsprechend aufgeteilt werden, und zwar genau in demselben Verhältnis, im dargestellten Beispiel also im Verhältnis von 225 l/h zu 25 l/h.

Die schematisch stark vereinfacht angedeuteten Stromteiler 8 und 11 stellen aber technisch schwierige Probleme. Sie weisen eine Keihe komplizierter Ventile und sonstiger Teile auf. Dadurch wird der dem TC-Analysator 10 vorgeschaltete TIC-Abscheider sehr aufwendig und teuer in seiner Konstruktion.

Eine erste Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 2 dargestellt. Mit erheblich geringeren Mitteln erfüllt sie genau dieselbe Funktion wie der bekannte TIC-Abscheider der Fig. 1.

Da die Konstruktionen im wesentlichen übereinstimmend sind, sind für entsprechende Teile die Bezugszeichen der Fig. 1 verwendet, und zwar mit einem Beistrich versehen.

Säure wird hier über die Leitung 4' dem Stripgefäß 1' zugeführt. Im Gegensatz zum Stand der Technik wird jedoch Säure in Gasform, z. B. HCL-Gas, eingesetzt. Selbst mit einer einfachen Dosiereinrichtung 5' kann hierbei sehr viel kleineren Wassermengen sehr exakt die Säure beigemischt werden. Demzufolge kann auf der Leitung 2' die Abwasserzufuhr auf den Wert von 40 ml/h gedrosselt werden, der von dem TC-Analysator 10', der demjenigen der Konstruktion der Fig. 1 entspricht, benötigt wird. Entsprechend wird auch der Gasdurchsatz in den Leitungen 2' und 12' und durch den CO₂-Absorber 13' auf 25 l/h verringert. Das Stripgefäß 1' kann gegenüber demjenigen der Fig. 1 entsprechend um den Faktor 10 verkleinert werden, bei gleicher Ansprechgeschwindigkeit. Die Konstruktion stimmt also im wesentlichen mit der bekannten Konstruktion der Fig. 1 überein. Durch den Übergang bei der Säuredosierung von Flüssigsäurezufuhr zu einer Zudosierung in Gasform entfallen aber, wie der Vergleich der Fig. 1 und 2 zeigt, bei der erfindungsgemäßen Konstruktion die Stromteiler 8 und 11.

Fig. 3 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, die gegenüber der Ausführungsform der Fig. 2 noch einmal erheblich vereinfacht ist.

Zunächst wird bei dieser Ausführungsform das Durchsatzgas mit dem Säuregas vor der Zuführung zum Wasser vermischt. Dies könnte auch bei der Ausführungsform der Fig. 2 dadurch erfolgen, daß die Leitungen 6' und 4' vor dem Stripgefäß 1' zusammengeführt werden.

Bei der Ausführungsform der Fig. 3 wird jedoch Säuregas dem Durchsatzgas (z. B. Luft) dadurch zugeführt, daß das Durchsatzgas von einer Leitung 15 in ein Säuregefäß 16 unter dem Flüssigkeitsspiegel der Säure eingeleitet wird. Beim Aufsteigen durch die Säure, beispielsweise Salzsäure, nehmen die Gasblasen Säuregas auf.

Die Mischung von Durchsatzgas und Säuregas wird auf einer Leitung 17 abgeführt und in einem einfachen T-Stück 18 mit dem zu analysierenden Abwasser, das auf einer Leitung 19 zugeführt wird, vereinigt. Vom T-Stück 18 wird das Gas/Wassergemisch einer Düse 20 zugeführt, die das Gas/Wassergemisch in einen Raum 21 verdüst.

Bei diesem Verdüsungsvorgang wird in einem einzigen sehr raschen Vorgang das Abwasser mit Säuregas gemischt und gleichzeitig das erwünschte Austreiben des TIC-Anteiles in Form von CO₂ bewirkt. Am Boden des Gefäßes 21 sammelt sich das TIC-freie Abwasser und wird mit einer Leitung 9'' dem TC-Analysator 10'' zugeführt. Im oberen Bereich des Raumes 21 geht eine Gasleitung 12' ab, die das Gasgemisch dem TC-Analysator 10'' zuführt, wobei in der Leitung 12'' wiederum ein CO₂-Absorber 13'' zwischengeschaltet ist.

Die Konzentration des Säuregases im Gemisch Durchsatzgas/Säuregas, das in der Leitung 17 vorliegt, ergibt sich bei ausreichenden Austauschkapazitäten in dem Säuregefäß 16 durch den Dampfdruck des Säuregases. Dieses kann über die Säurekonzentration der Flüssigsäure eingestellt werden oder auch über die Temperatur der Flüssigsäure. Anorganische Säuren mit hohem Dampfdruck sind für diese Anwendung von Vorteil, insbesondere Salzsäure und Salpetersäure.

Der erfindungsgemäße TIC-Abscheider ist in den Fig. 2 und 3 jeweils als Teil eines Gerätes zur TOC-Bestimmung dargestellt. Mit einfachen Änderungen können die dargestellten Geräte aber auch beispielsweise zur VOC-Bestimmung oder zur TIC-Bestimmung verwendet werden. In allen diesen Fällen ist vor Einsatz des eigentlichen quantitativ messenden Analysators ein TIC-Abscheider erforderlich.

Am Beispiel der Gerätekonstruktion der Fig. 2 seien diese Möglichkeiten kurz erläutert. In der dargestellten Ausführungsform der Fig. 2 mißt der TC-Analysator 10' nur TOC, einschließlich VOC. Würde der TC-Analysator 10' an die Leitung 12' vor dem CO₂-Absorber 13' angeschlossen, so würde er nicht TOC messen, sondern TIC + VOC. Wäre er nur an das Ende der Leitung 12' angeschlossen, so würde er nur VOC messen. Wäre er nur an die Leitung 3' angeschlossen, so würde er nur die nichtflüchtigen Anteile von TOC bestimmen.

Patentansprüche

1. TIC-Abscheider für Geräte zum Nachweis von Kohlenstoff in Wasser, der dem Wasser das TIC mittels Säurezudosierung und Gasdurchsatz als Gas-CO₂-VOC-Gemisch entzieht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säurezudosierung in Form von Gas erfolgt.
2. Abscheider nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Säurezudosiereinrichtung (16, 17) die gasförmige Säure dem Durchsatzgas zudosierend ausgebildet ist.
3. Abscheider nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Säurezudosiereinrichtung (16) das Durchsatzgas durch Flüssigsäure geleitet wird.
4. Abscheider nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurekonzentration im Durchsatzgas durch Temperaturregelung der Flüssigsäure eingestellt wird.
5. Abscheider nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gas/Säuremischung und das Wasser gemeinsam in einen Raum (21) verdüst werden, dem TIC-freies Wasser und Gas getrennt entnommen werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

– Leerseite –

Fig. 1

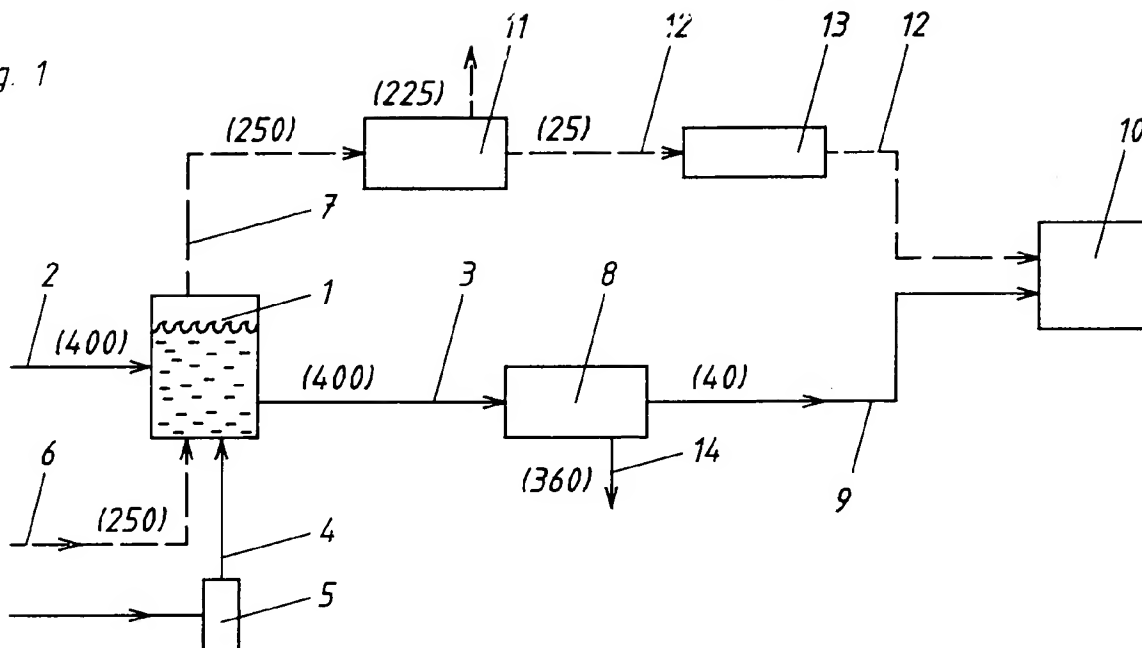


Fig. 2

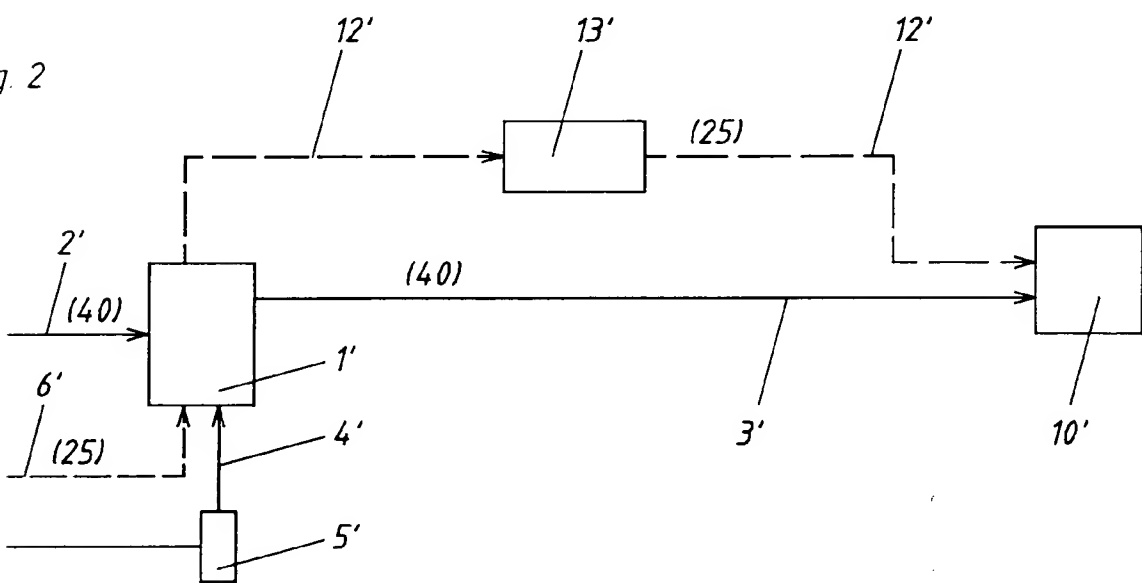


Fig. 3

